

1/9/6

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003535833

WPI Acc No: 1982-83826E/198240

Black iron oxide pigment of improved acid stability - prepd. by tempering
aq. suspension, pref. at acid pH

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: BAUER R; BITTLER K; BUECHER D; GAEDCKE H; OSTERTAG W; WIENAND H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3209469	A	19820930				198240 B
DE 3209469	C	19900823				199034

Priority Applications (No Type Date): DE 3110768 A 19810319

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3209469	A	12		

Abstract (Basic): DE 3209469 A

Prodn. of black iron oxide pigment (I) of improved acid stability
comprises treating an aq. suspension of the pigment for 0.5-200 hr. at
pH 0.5-14 and 20-100 deg.C. Treatment is particularly for 0.5-6 hr.
with pH 0.5-5.5.

Opt. after treatment a coating of a sparingly-soluble inorganic
cpd. is applied, esp. at least one of alumina, or Al or Mg silicates.

(I) is useful for colouring cosmetics, pharmaceuticals and foods.

The improvement in acid stability means that smaller amts. of inorganic
coatings are required (or even none at all).

Title Terms: BLACK; IRON; OXIDE; PIGMENT; IMPROVE; ACID; STABILISED;
PREPARATION; TEMPER; AQUEOUS; SUSPENSION; PREFER; ACID; PH

Derwent Class: B06; D21; E31

International Patent Class (Additional): A23L-001/27; A61K-007/02;

A61K-047/00; C09C-001/24

File Segment: CPI

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift
11 DE 32 09 469 A 1

51 Int. Cl. 3:
C09C 1/24
A 61 K 7/021
A 61 K 47/00
A 23 L 1/275

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 32 09 469.8
16. 3. 82
30. 9. 82

23 Innere Priorität: 19.03.81 DE 31107680

71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:

Wienand, Henning, Dipl.-Chem. Dr., 6832 Hockenheim, DE;
Ostertag, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6718 Gruenstadt, DE;
Bittler, Knut, Dipl.-Chem. Dr., 6720 Speyer, DE; Buecher,
Dietmar, Dipl.-Chem. Dr., 7145 Markgroeningen, DE; Bauer,
Roland, 5060 Bergisch Gladbach, DE; Gaedcke, Harald,
Dipl.-Chem. Dr., 7141 Schwieberdingen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarz-Pigmenten mit verbesserter Säurebeständigkeit und deren Verwendung

Eisenoxidschwarz-Pigmente mit verbesserter Säurebeständigkeit werden dadurch erhalten, daß man sie in wäßriger Suspension 30 Minuten bis 200 Stunden lang bei pH-Werten von 0.5 bis 14 und Temperaturen von 20 bis 100° C behandelt. Die so nachbehandelten Pigmente sind zum Einfärben von Kosmetika, Pharmazeutika und Nahrungsmitteln geeignet. (32 09 469)

DE 32 09 469 A 1

DE 32 09 469 A 1

15.03.81

3209469

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035018

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarz-Pigmenten mit verbesserter Säurebeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmente in wäßriger Suspension 30 Minuten bis 200 Stunden lang bei pH-Werten von 0,5 bis 14 und Temperaturen von 20 bis 100°C behandelt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei pH-Werten von 0,5 bis 5,5 über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 6 Stunden durchführt.
- 15 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pigmente nach der Behandlung einen Überzug aus einer anorganischen schwerlöslichen Verbindung aufbringt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische schwerlösliche Verbindung Aluminiumoxid und/oder Aluminium- und/oder Magnesiumsilikat ist.
- 25 5. Verwendung der nach Ansprüchen 1 bis 4 erhaltenen Eisenoxidschwarzpigmente zum Einfärben von Kosmetika, Pharmazeutika und Nahrungsmitteln.

30

506/80 Ki/K1 18.03.1981

35

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarz-Pigmenten
mit verbesserter Säurebeständigkeit und deren Verwendung

5 Eisenoxidschwarzpigmente (Magnetit) mit einem Fe^{2+} - zu Fe^{3+} -Gehalt im Bereich von 0,3 bis 0,6 : 1 werden häufig als Farbpigmente oder auch als Magnetpigment eingesetzt.

10 Sie haben den Nachteil, daß sie mit steigender Temperatur zunehmend oxidationsempfindlich werden, wodurch ihre Eigenschaften nachteilig beeinflußt werden. Diese Empfindlichkeit nimmt mit abnehmender Teilchengröße der Eisenoxidschwarzpigmente zu.

15 Nun sind in der Technik durchaus Methoden bekannt, wie die Temperatur- bzw. Oxidationsstabilität farbstarker, feinteiliger Eisenoxidschwarzpigmente, angehoben werden kann.

20 Bei diesen Stabilisierungsmethoden spielen vor allem chemische Nachbehandlungen von Eisenoxidschwarzpigmenten eine Rolle. Im Zuge dieser Nachbehandlungen werden schwerlösliche anorganische Verbindungen auf das in Suspension befindliche Pigment chemisch aufgefällt. Derart schützende Überzüge werden z.B. in der US-PS 4 053 325 und der DE-OS 26 25 106
25 beschrieben. Gemäß der zitierten US-Patentschrift bestehen diese Überzüge aus Metaphosphaten des Aluminiums, Bariums, Calciums, Magnesiums, Eisens oder Zinks während in der genannten DE-OS insbesondere Überzüge aus Zinkhydroxid, Zinkphosphat, Zinkphosphit, Aluminiumphosphat, Kieselsäure
30 oder beliebige Gemische dieser Verbindungen aufgeführt werden.

Häufig werden Eisenoxidschwarzpigmente als Farbpigmente für die Einfärbung von Kosmetikartikeln, Nahrungsmitteln
35 sowie im Pharmabereich (Dragee-Kennzeichnung) eingesetzt.

15.03.80

3209469

BASF Aktiengesellschaft

3
- 2 -

O.Z. 0050/035018

Bei den Pigmenten, die in diesen Sektoren verwendet werden sollen, kommt es aber weniger auf eine Erhöhung ihrer Temperaturstabilität als vielmehr auf eine verminderte Säurelöslichkeit an, da mit solchen Pigmenten angefärbte Produkte mit dem Magensaft in Berührung kommen können. Als maximal tolerierbarer Wert ist hier bislang zwar noch kein Limit festgelegt worden, doch sollte die Löslichkeit des Pigments in 0,1 n HCl bei 37°C (Magensaftsimulanz) und 4 Stunden Behandlungszeit die 1 % Grenze nach Möglichkeit unterschreiten. Bei einem Überangebot an Eisen, bedingt durch zu starke Säurelöslichkeit des Pigmentes wird das vom Körper nicht benötigte Eisen in Depots (Leber usw.) gelagert und kann im Laufe der Zeit zu Hämosiderose führen.

Die oben genannten Überzüge zur Stabilisierung von Eisen-oxidschwarz-Pigmenten haben den Nachteil, daß sie zwar zur Temperatur- bzw. Oxidationsstabilisierung geeignet sein mögen, dagegen wird die Säurestabilität, die, wie oben ausgeführt, eine wesentliche Forderung bei Pigmenten, die im Kosmetik- bzw. Pharma-Bereich eingesetzt werden sollen, darstellt, nur in ungenügendem Maße erhöht, wenn man nicht stark erhöhte Mengen an Überzugsmitteln auf die Pigmentoberfläche aufbringt. Ein solches Vorgehen verbietet sich aber schon alleine aus dem Grunde, daß hierdurch die Farbtintensität der Pigmente zu stark beeinträchtigt wird.

Die oben genannten Überzüge zur Stabilisierung von Eisen-oxidschwarz-Pigmenten haben zudem fast alle darüber hinaus den weiteren Nachteil, daß sie zur Einfärbung von Nahrungsmitteln, Pharmazeutika und Kosmetika vor allem aus gesundheitlichen Gründen nicht in Betracht kommen. So dürfen entsprechend den behördlichen Bestimmungen Eisenoxidpigmente z.B. einen Zn-Gehalt von nur wenigen ppm aufweisen, der im Falle von zinkhaltigen Überzügen bei weitem über-

18.00.00

3209469

BASF Aktiengesellschaft

4
- 5 -

O.Z. 0050/035018

schritten werden würde. Auch Oxychloride und Phosphate,
die zur Herstellung schützender Überzüge verwendet werden,
zeigen wenngleich keine toxischen, so doch physiologische
Wirkung. Aber selbst Zusätze mit physiologischer Wirkung
5 sind bei Nahrungsmittelpigmenten unerwünscht.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde,
ein Verfahren zur Behandlung von Eisenoxidschwarz-Pigmenten
bereitzustellen durch das die Säurebeständigkeit dieser
10 Pigmente so weit erhöht wird, daß man ohne oder zumindest
mit vergleichsweise geringen Mengen an Überzügen aus schwer-
löslichen anorganischen Verbindungen auskommt.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden
15 kann, daß man die Pigmente in wäßriger Suspension 30 Minu-
ten bis 200 Stunden lang bei pH-Werten von 0,5 bis 14 und
Temperaturen von 20 bis 100°C behandelt.

Zeit und Temperatur, die bei der erfindungsgemäßen Behand-
20 lung einzuhalten sind, hängen stark von dem pH-Wert ab,
bei dem diese Behandlung durchgeführt wird. Um jeweils ein
gleiches Maß an Säurestabilität zu erzielen, kann mit
fallendem pH-Wert die Reaktionszeit verkürzt werden. Neben
dem pH-Wert spielt auch die während der Vorbehandlung
25 herrschende Temperatur eine entscheidende Rolle. Während
bei pH-Werten >7 die Temperatur >80°C liegen sollte, kann
sie bei pH-Werten <7 je nach Reaktionszeit auch im Bereich
von 20 bis 80°C liegen. Bezüglich der Erzielung besonders
hoher Raum-Zeit-Ausbeuten bei einem gegebenen Anlagevolumen
30 ist es daher zweckmäßig, bei niederen pH-Werten innerhalb
des oben angegebenen Bereiches zu arbeiten, d.h. bei pH-Wer-
ten von 0,5 bis 5,5, wobei je nach der Temperatur Behand-
lungszeiten von 30 Minuten bis 6 Stunden ausreichend sind.

35

15.03.60

3209469

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O.Z. 0050/035018

Wie die Untersuchung der auf diese Art nachbehandelten Pigmente zeigt, nimmt während diesem Nachbehandlungsprozeß die BET-Oberfläche allmählich ab. Diese Abnahme ist nicht auf eine Kornvergrößerung zurückzuführen, wie elektronen-

5 mikroskopische Aufnahmen und Farbstärkemessungen zeigen. Mit einer Kornvergrößerung ließe sich die zunehmende Säurestabilität des Pigmentes durchaus erklären; bekanntlich sind grobkörnige Eisenschwarzpigmente stabiler als feinteilige. Offensichtlich scheint bei diesem Prozeß nur ein "Ausheilen"

10 der Pigmentoberfläche einzutreten, die sich in einer Reduktion der BET-Oberfläche ausdrückt, ohne daß hierbei eine sichtliche Teilchenvergrößerung resultiert. Des weiteren dürfte die Abnahme der BET-Oberfläche des Pigments auf eine Vergleichmäßigung der Kornoberfläche zurückzuführen

15 sein.

Die so behandelten Eisenoxidschwarz-Pigmente zeigen eine deutliche Erhöhung ihrer Säurestabilität. Zu ihrer weiteren Steigerung können auf die Oberflächen der so behan-

20 delten Pigmente in an sich bekannter Weise Überzüge aus schwerlöslichen anorganischen Verbindungen aufgebracht werden, wobei man wegen der an sich schon erhöhten Säurestabilität der vorbehandelten Eisenoxidschwarz-Pigmente mit vergleichsweise geringen Überzugsmengen auskommt.

25 Als toxikologisch unbedenkliche Verbindungen im Sinne der Erfindung kommen für die Überzüge insbesondere z.B. Aluminiumoxid, Aluminium- oder Magnesiumsilikat in Betracht. Die Pigmentumhüllungen werden zweckmäßigerweise derart

30 durchgeführt, daß der erfindungsgemäß nachbehandelten Eisenoxidschwarzsuspensionen unter Berücksichtigung des jeweiligen pH-Wertes Natriumaluminat oder Aluminium- oder Magnesiumsalze in Verbindung mit Wasserglas zugesetzt

35 werden. Durch allmähliche pH-Änderung wird dann die jeweils unlösliche Verbindung auf das Pigment aufgefällt.

So wird z.B. bei Zugabe von Aluminium- oder Magnesiumsalzen⁷ der pH-Wert der Eisenoxidschwarzsuspension von anfänglich pH 3 durch Zugabe von alkalisch reagierenden Substanzen wie Wasserglas evtl. in Verbindung mit Alkalihydroxiden oder Alkalicarbonaten auf pH 8 angehoben. Während der Fällung wird die Pigmentsuspension zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 50 bis 90°C gerührt. Verwendet man Natriumaluminat in Verbindung mit Natriumsilikaten als Ausgangsmaterialien, so wird die alkalisch gestellte Pigmentsuspension von pH 10 bis 12 durch Zugabe von aciden Verbindungen allmählich auf pH 5 bis 8 angesäuert. Als acid reagierende Substanzen kommen sowohl Säuren wie HCl, H₂SO₄ als auch Salze wie Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O oder AlCl₃ · 6 H₂O in Betracht.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren in ihrer Säurestabilität beträchtlich verbesserten Eisenoxidschwarzpigmente können als farbstarke Schwarzpigmente zur Einfärbung von Lebensmitteln, Pharmazeutika und Kosmetika eingesetzt werden.

Beispiel 1

a) Herstellung des Eisenoxidschwarzpigmentes

In 8 l Wasser werden 976 g NaOH gelöst. Die auf 80°C erhitzte Lösung wird mit 200 U/min gerührt. Über einen Zeitraum von 30 min werden 10 l gereinigter FeSO₄-Lösung (68,3 g Fe²⁺/l) kontinuierlich zugegeben. Der pH-Wert ändert sich in der Fällungsstufe von anfänglich >12 auf 7,1 nach beendeter Fällung. Bereits während der Fällungsstufe werden 400 l Luft/h in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Nach der Fe(OH)₂-Fällung wird der pH-Wert durch Zugabe von NaOH auf 10,5 eingestellt und während der gesamten Reaktionszeit konstant gehalten.

15.03.61

3209469

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035018

- Die Rührgeschwindigkeit von 200 U/min als auch die Reaktionstemperatur von 80°C werden beibehalten. Die zur Oxidation erforderliche Luftmenge wird derart variiert, daß nach 6 Stunden ein konstanter $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Anteil von 0,35 : 1 erreicht ist.
- b) Behandlung des Eisenoxidschwarzpigmentes bei einem pH-Wert von ≥ 10
- Von der frisch hergestellten Eisenoxidschwarzsuspension werden 750 g Fe_3O_4 in 250 ml H_2O in einem 4 l-Dreihalskolben unter Rühren (150 U/min) bei 100°C und einem pH-Wert von 10 getempert. Der Suspension werden in Abständen von 40 Stunden Proben entnommen, die nach dem Absaugen und Trocknen bezüglich ihrer BET-Oberfläche und HCl-Löslichkeit analysiert werden.
- Zur Ermittlung der HCl-Löslichkeit werden in einem 100 ml-Glaskolben 0,5 g Fe_3O_4 eingewogen und mit 50 ml 0,1 n HCl versetzt. Das Glaskölbchen wird in einen auf 37°C temperierten Trockenschrank gestellt und alle 10 min gut umgeschüttelt. Nach 4 Stunden wird der Kolbeninhalt über ein Weißband-Filter abgesaugt, bis eine klare Lösung entsteht, von der der lösliche Fe-Gehalt ermittelt wird. In der nachfolgenden Tabelle sind die BET-Oberflächen sowie die Löslichkeiten des Pigmentes in 0,1 n HCl angegeben.

15.03.88

3209469

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035018

	Pigment	Nachbehandlung bei 90°C über	BET-Oberfl. der Schwarz- pigmente	Löslichkeit des Pigments in 0,1 n HCl
5	Fe ₃ O ₄ -Ausgangs- pigment	-	14,4 m ² /g	1 %
	"	40 h	13,2 m ² /g	0,77 %
	"	80 h	12,0 m ² /g	0,66 %
	"	120 h	11,2 m ² /g	0,58 %
	"	160 h	9,9 m ² /g	0,48 %
10	"	200 h	9,1 m ² /g	0,45 %

c) Behandlung des Eisenoxidschwarzpigmentes bei einem pH-Wert von < 5

15 Eine Eisenoxidschwarzsuspension vom pH-Wert 11,4 (Pigmentoberfläche 21,1 m²) wird durch Zugabe von HCl (Konzentration und Menge siehe Tabelle) im pH-Bereich 1 bis 4 bei Temperaturen von 20 bis 80°C über einen Zeitraum von 60 bis 240 min lang gerührt.

20 Anschließend wird das Pigment gewaschen, getrocknet und auf seine HCl-Löslichkeit hin untersucht. Die einzelnen Versuchsparemeter und die Verbesserung der Säurestabilität werden in folgender Tabelle aufgeführt.

25

30

35

15.03.67

3209469

BASF Aktiengesellschaft

- 8^g -

O.Z. 0050/035018

35	30	25	20	15	10	5
Ausgangspigment	pH-Wert	Zugabe an HCl	Rührzeit	Temperatur	HCl-Löslichkeit	
Fe ₃ O ₄ -Suspension	11,4	-	-	-	1,1 % Fe	
"	1,0	140 ml 4 n HCl	60 min	20°C	0,60 % Fe	
"	2,0	48 ml 4 n HCl	120 min	40°C	0,57 % Fe	
"	3,0	30 ml 4 n HCl	180 min	60°C	0,52 % Fe	
"	4,0	24 ml 4 n HCl	240 min	80°C	0,44 % Fe	

Aus den Tabellen der beiden Beispiele 1b und 1c ist deutlich zu erkennen, daß die erfindungsgemäße Nachbehandlung der Eisenoxidschwarzpigmente zwecks Erhöhung ihrer Säurestabilität bei niedrigen pH-Werten bedeutend schneller verläuft.

Beispiel 2

Vorbehandlung und Beschichtung von Eisenoxidschwarz mit Aluminiumsilikat

10

1000 ml einer Eisenoxidschwarzsuspension mit 100 g Fe_3O_4 /l (Pigmento-oberfläche 14,5 m²/g) werden auf 80°C erhitzt und durch Zugabe von 21 ml 4 n HCl auf pH 4 eingestellt. Die Suspension wird mit 500 U/min 4 Stunden lang gerührt, anschließend abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Säurelöslichkeit des Pigments verringert sich von anfänglich 1,8 % (Ausgangspigment) auf 0,66 %.

15

100 g des so vorbehandelten Pigmentes werden in 1000 ml H₂O aufgeschlämmt und durch Zugabe von 50 ml 10 gew.%iger NaOH auf pH 10 eingestellt. Anschließend werden 20,6 g Natronwasserglas (Gehalt an SiO₂ 15 Gew.%) sowie 4,36 g Natriumaluminat (Gehalt an Al₂O₃ 54 Gew.%) zugegeben. Der pH-Wert der Suspension beträgt anschließend 10,5, die Temperatur der Suspension wird auf 80°C gehalten. Durch Zutropfen von 125 ml 5 gew.%iger H₂SO₄ wird der pH-Wert allmählich (Zeitraum 60 min) auf 7,5 gesenkt. Das Pigment wird noch 1 Stunde nachgerührt, anschließend abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

20

25

30

Die ermittelte HCl-Löslichkeit liegt bei 0,33 %. Zum Vergleich wird das nicht vorbehandelte Pigment unter oben genannten Bedingungen mit Aluminiumsilikat beschichtet, was zu einer Säurestabilität von nur 0,87 % führt.

35

15.03.80

3209469

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -
~~10~~

O.Z. 0050/035018

Beispiel 3

Vorbehandlung und Beschichtung von Eisenoxidschwarz mit Magnesiumsilikat

- 5 100 g Fe_3O_4 (Oberfläche $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$) werden wie in Beispiel 2 beschrieben bei pH 4 (80°C) vorbehandelt. Im Anschluß daran werden der Suspension 12,7 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (gelöst in 100 ml H_2O) zugegeben. Über einen Zeitraum von 30 min wird durch Zugabe von 20,6 g Natronwasserglas (Gehalt an SiO_2
- 10 15 Gew.%) gelöst in 100 ml H_2O das Magnesiumsilikat ausgefällt. Der End-pH liegt bei 7,4. Die Suspension wird eine weitere Stunde nachgerührt (500 U/min), anschließend abgesaugt, gewaschen und getrocknet.
- 15 Die ermittelte Eisenlöslichkeit liegt bei 0,18 % Fe. Zum Vergleich wird das nicht vorbehandelte Pigment unter oben genannten Bedingungen mit Magnesiumsilikat beschichtet, was zu einer Säurestabilität von nur 0,55 % führt.

20

25

30

35